EINWIRKUNG

VON

Phosphorpentachlorid

AUF

PHENOLSULFONSAURE SALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

C. FUSS

AUS

BURGHAUN

HESSEN-NASSAU.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

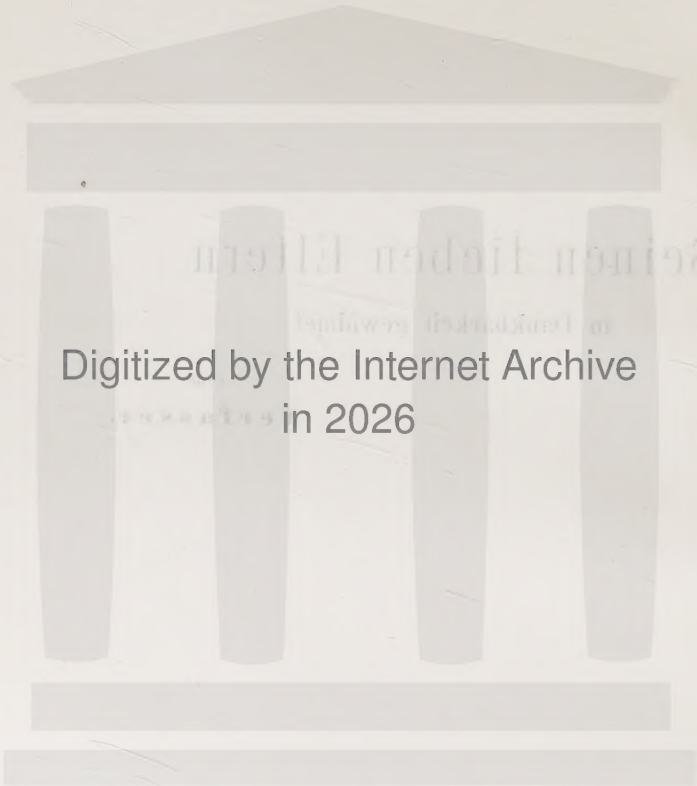
1884.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0090

Die in Nachstehendem beschriebene Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg im Breisgau auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. CLAUS ausgeführt und erlaube ich mir an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. CLAUS, sowie Herrn Professor Dr. C. WILLGERODT für ihre mir bei meinen Untersuchungen in so liebenswürdiger Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

C. Fuss.

Kekulé erhielt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol (Zeitschrift für Chemie 1867, 199 und Berichte 2. 330), zwei isomere Phenolsulfonsäuren, die er als Phenolparasulfonsäure und Phenolmetasulfonsäure bezeichnet hat.

Für die letztere hat sich durch spätere Untersuchungen die Stellung als Orthosulfonsäure ergeben.

Nach der Vorschrift Kekulés wird Phenol mit etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure (auf 10 Theile Phenol 9 Theile Schwefelsäure-Monohydrat oder 10 Theile käufliche Schwefelsäure) gemischt, wobei sofort Erwärmung eintritt und das Phenol sich verflüssigt. Es löst sich dann rasch auf und in einigen Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem festen krystallinischen Produkt. Dieses wird am besten in Wasser gelöst, die unzersetzt gebliebene Schwefelsäure durch kohlensaures Blei abgesättigt, die geringe Menge des gelösten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem wasser-

hellen Filtrate die Salze dargestellt. Zunächst scheiden sich Krystalle von phenol-parasulfonsaurem Kalium aus in Form sechsseitiger, langer Blättchen, die stets wohl ausgebildete Flächen zeigen. Die Mutterlauge liefert eine gemischte Krystallisation. Neben dem phenolparasulfonsauren Salze, welches stets etwas gefärbt ist, selbst wenn die Flüssigkeit nahezu farblos war, unterscheidet man leicht Nadeln, Spiesse oder zugespitzte und meist schlecht ausgebildete Prismen von phenolorthosulfonsaurem Salze, die stets völlig farblos sind, selbst wenn sie sich aus einer stark gefärbten Flüssigkeit absetzten.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man das phenolsulfonsaure Kalium in Form grosser und wohlausgebildeter, sechsseitiger Platten, das phenolorthosulfonsaure Kalium in Form grosser wohlausgebildeter Prismen: Das paraphenolsulfonsaure Kalium ist wasserfrei, das orthosulfonsaure Kalium enthält dagegen 2 Moleküle Krystallwasser.

Nicht wesentlich verschieden von den Kekulé-schen Untersuchungen sind die von Post (Annalen der Chemie 205, 64); auch er erhielt nur die Salze der Para- und Orthosulfonsäure.

Diesen Resultaten von Kekulé und Post stehen entgegen die Untersuchungen von Solommanoff, aus dem Laboratorium des Professor Engelhardt in St. Petersburg (Zeitschrift für Chemie

1869, 294) und die von Barth und Senhofer aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Band 9. 969), nach welchen beiden noch eine **dritte** isomere Phenolsulfonsäure erhalten werden soll.

Beide gelangten zu derselben auf verschiedenen Wegen. Solommanoff will dieselbe auf folgende Weise erhalten haben:

Zur Darstellung der Phenolsulfonsäuren wurden 100 Theile Phenol mit 90 Theilen reiner Schwefelsäure zusammengebracht und das Gemisch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich überlassen. Nach einigen Tagen wurde das erhaltene Product in Wasser aufgelöst, die freie Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt, die abfiltrirte Lösung vorsichtig, (so dass die Lösung noch schwach sauer blieb) mit Kaliumcarbonat neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten schied sich die erste Krystallisation des Kaliumsalzes in sechsseitigen Blättchen ($^{\alpha}$-Salz) ab. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge gab, nach dem Eindampfen und Erkalten, eine zweite Krystallisation des $^{\alpha}$-Salzes, dann eine dritte u. s. w. Beim weitern Einengen der Mutterlaugen schied sich dann die erste Krystallisation des in Nadeln krystallisirenden $^{\beta}$-Salzes ab, dann die zweite u. s. w. Zuletzt blieb

eine braune Mutterlauge. Die auf diese Weise getrennten Salze wurden umkrystallisirt, so dass die erste Krystallisation des α Salzes in reinem Wasser, die zweite in den Mutterlaugen von der ersten Krystallisation u. s. w. aufgelöst wurde. Aehnlich wurde die erste Krystallisation der Nadeln (β-Salz) aus reinem Wasser umkrystallisirt, die Mutterlauge mit der zweiten Krystallisation zusammengebracht u. s. w. Zuletzt blieb eine braune Mutterlauge zurück. Von jeder Krystallisation wurden Krystallwasserbestimmungen gemacht. Diejenigen Salze, welche kein Krystallwasser oder nicht mehr als ein halbes Procent enthielten, wurden zusammen noch einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei das reine α- oder paraphenolsulfonsaure Kalium erhalten wurde. Alle in Nadeln krystallisirenden Salze, die 6 — 10 Procent Krystallwasser enthielten, wurden zusammengemischt und in kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schied sich die erste aus Nadeln und weissen Körnern bestehende Krystallisation ab; die von dieser Krystallisation abfiltrirte Mutterlauge gab beim Eindampfen und Erkalten schon reine Nadeln des β-Salzes.

Diese Nadeln, noch einmal aus reinem Wasser umkrystallisirt, lieferten vollständig reines β- oder

metaphenolsulfonsaures Kalium. Bei dem Umkrystallisiren der Salze, die mehr als 10 Procent Wasser enthielten, und aus den letzten Mutterlaugen des β-Salzes wurden neben den Nadeln desselben noch Blättchen des γ-Salzes erhalten. Die α- und β Säure bildet das Hauptprodukt der Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol, die γ-Säure entsteht nur in sehr kleinen Quantitäten.

Unterschieden wurden die drei isomeren Säuren auf folgende Weise: α-phenolsulfonsaures Kalium

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} OH \\ SO_2 (OK) \end{matrix}$$

krystallisirt in sechsseitigen Blättchen und löst sich am schwersten von den drei isomeren Salzen in Wasser auf. Es schmilzt noch nicht bei 240° C. und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Mit basisch essigsaurem Blei gibt die wässerige Lösung des Salzes einen weissen Niederschlag des basischen Bleisalzes, welches selbst in kochendem Wasser unlöslich ist.

β-Phenolsulfonsaures Kalium krystallisirt aus einer kochenden Lösung in zu Drüsen vereinigten Nadeln; es löst sich leichter in Wasser, als das α-Salz. Die beim Erkalten der kochenden wässerigen Lösungen ausgeschiedenen Krystallisationen des β-Salzes enthalten verschiedene

Mengen Krystallwasser: 6,17 Procent, 7,51 Procent 8,49 Procent, 9,94 Procent. Bei dem freiwilligen Verdunsten an der Luft erhält man das β-Salz in langen, zugespitzten, platten Nadeln, welche 14,99 Procent Wasser enthalten. Das β-Salz unterscheidet sich sehr scharf von dem α- und dem γ-Salz dadurch, dass es bei 235—240° C. zu einer gelben, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, welche nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt. Basisch essigsaures Blei erzeugt in den wässerigen Lösungen des β-Salzes einen weissen Niederschlag des basischen Bleisalzes, welches beim Kochen der Flüssigkeit sich zusammenbackt, von siedendem Wasser aufgelöst wird und beim Erkalten sich als weisses Pulver ausscheidet. Das Kaliumsalz der β-Säure verwittert sehr schnell an der Luft.

γ-Phenolsulfonsaures Kalium krystallisirt in dünnen glatten Nadeln und Blättchen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Das γ-Salz verwittert nicht so leicht wie das β-Salz, es schmilzt nicht beim Erwärmen bis auf 240° C. Mit basisch-essigsaurem Blei gibt es einen weissen Niederschlag des basischen Bleisalzes, welches beim Erwärmen der Flüssigkeit sich nicht zusammenbackt und von kochendem Wasser nur wenig aufgenommen wird. —

Von Barth und Senhofer wird ebenfalls eine dritte isomere Phenolsulfonsäure angegeben, und zwar beschreiben sie ihre Darstellung auf folgende Weise: Man löste metabenzoldisulfonsaures Kalium in möglichst wenig Wasser, fügte die 2—3-fache Menge Aetzkali hinzu und erhitzte durch längere Zeit in der Silberschaale auf 170—180° C. (circa eine Stunde): es scheidet sich zunächst ein Theil des Salzes aus und schwimmt als weisse Masse auf der Kalilösung. Allmählig wird letztere concentrirter und nimmt schliesslich die Gestalt eines dicken Breies an. In diesem Stadium unterbricht man die Reaction, löst in Wasser und neutralisirt möglichst genau mit Schwefelsäure. Es entwickelt sich dabei reichlich schweflige Säure, während aus der so erhaltenen Lösung, auch wenn man probeweise mehr Schwefelsäure hinzufügt, Aether keine Substanz auszuziehen vermag, wie es doch sein müsste, wenn **beide** Sulfongruppen durch Hydroxyl ersetzt wären, d. h. wenn sich jetzt schon Resorcin gebildet hätte. Die Annahme fand daher Berechtigung, dass sich in der Lösung das Kalisalz einer Phenolsulfonsäure befinde. Man entfernt die Hauptmasse des schwefelsauren Kaliums durch Krystallisation, dampft im Wasserbade zur Trockene und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol lässt das schwefelsaure Kalium

ungelöst und nimmt vorzugsweise das neue Salz nebst etwas Chlorkalium auf, das aus dem nicht ganz reinen Aetzkali stammt. Zur Entfernung des letzteren wurde nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst und mit einer Lösung von schwefelsaurem Silber versetzt, um das Chlor zu binden, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Silber gefüllt, die Lösung erhitzt, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, filtrirt, das Filtrat zur Trockene gebracht und wieder mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdampft den Alkohol, löst in Wasser und dampft die Lösung ein. Nach starkem Concentriren unter der Luftpumpe krystallisirt das Kalisalz heraus und wird nach dem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten. —

Um mich nun zu überzeugen, in wiefern die eben beschriebenen Phenolsulfonsäuren nach den angegebenen Darstellungsweisen zu erhalten sind, wurden die Kekulé'schen und Solomanoff'schen Versuche, genau nach Vorschrift, nachgearbeitet. Die von Kekulé erhaltene para-Phenolsulfonsäure erhielt auch ich, und zwar ihr Kalisalz in Form von sechsseitigen, langen Blättchen, die stets wohlausgebildete Flächen zeigten. Aus der Mutterlauge krystallisirte noch neben paraphenolsulfonsaurem Kalium ein in Nadeln und Spitzen krystallisirendes Salz aus, das als das Kekulé'sche metaphenol-

sulfonsaure Kalium also als das Post'sche Ortho-Salz erkannt wurde.

Die genau nach den Solomanoff'schen Angaben angestellten Versuche führten mich ebenfalls **nur** zu **zwei** Phenolsulfonsäuren (resp. deren Kalisalzen): es krystallisirte zuerst ein Salz aus in sechsseitigen Blättchen, das von Solomanoff α-Salz genannt wurde und vollständig identisch ist mit dem Kekulé'schen para-Salz. Die aus der Mutterlauge später auskrystallisirende und von Solomanoff β-Salz benannte Modification stimmte mit dem Kekulé'schen metaphenolsulfonsauren Kalium überein. Eine dritte Krystallisation ergab nicht das von Solomanoff erhaltene γ-Salz, sondern wurde als ein Gemisch von Krystallen des para- und metaphenolsulfonsauren Kaliums erkannt. Ein drittes γ-Salz konnte **absolut nicht** erhalten werden, und hätte, wenn es vorhanden gewesen wäre, bei der genauen Bearbeitung nicht wohl übersehen werden können.

Um nun zu constatiren, ob die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die phenolsulfonsauren Salze zu ähnlich interessanten Resultaten führe, wie die auf Naphtolsulfonsaure Salze, wurde die im Nachstehenden beschriebene Versuchsreihe

ausgeführt. Das dazu benutzte Ortho- und paraphenolsulfonsaure Kalium wurde zuerst selbst dargestellt, aber weiterer Bedarf sodann aus der chemischen Fabrik von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Theoretische Betrachtungen.

Ehe ich auf die Beschreibung der practisch ausgeführten Versuche eingehe, möchte ich mir gestatten, einige Betrachtungen über den zu erwartenden Verlauf der Reaction vorauszuschicken, welche sich dem speculativen Chemiker bei Berücksichtigung bekannter Analogien aprioristisch aufdrängen müssen.

Diese Betrachtungen waren zugleich das Motiv zu vorliegender Arbeit, und mussten daher mehr oder weniger massgebend sein für die Wahl des bei den Untersuchungen einzuschlagenden Weges.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Phenolsulfonsäuren, resp. deren Salze, kann zunächst sowohl die saure Hydroxylgruppe, als auch die Phenolhydroxylgruppe **einzeln** durch Chlor ersetzt werden, und ferner ist zu erwarten, dass bei energischer Reaction auch die ganze Sulfongruppe (— SO_3H) durch Chlor verdrängt wird.

Hierdurch und durch Combination dieser Möglichkeiten würden dann folgende Körper entstehen können:

1. $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ SO_2Cl \end{matrix}$: Phenolsulfonsäurechlorid,

2. $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ SO_2OH \end{matrix}$ Chlorphenolsulfonsäure,

3. $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ Chlorphenol,

4. $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ SO_2Cl \end{matrix}$ Chlorphenolsulfonsäurechlorid,

5. $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Dichlorbenzol;

Ferner könnte die Substitution von Chloratomen so weit gehen, dass die noch übrigen Wasserstoffatome im Benzolkern ebenfalls durch Chloratome ersetzt würden, und dann würde das Endproduct einer solchen Substitution das Hexachlorbenzol bilden.

Ausser diesen Substitutionsprodukten können endlich auch **anhydrische** Derivate auftreten, wie z. B. das innere Anhydrid:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ SO^2 \end{matrix} >,$$

entstanden aus Phenolsulfonsäurechlorid unter Austritt von Salzsäure:

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} O H \\ S O_2 Cl \end{matrix};$$

Ferner Phenolsulfonsäureäther der Phenolsulfonsäure wie z. B. von der Formel:

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} O H \\ S O_2 \end{matrix} >$$
$$C_6 H_4 < \begin{matrix} O \\ S O_2 O H. \end{matrix}$$

Die auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus von O. Zimmermann (Inaugural-Dissertation, Freiburg) unternommenen Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-naphtolsulfonsaures Kalium lieferten neben den bereits angegebenen Substitutionsprodukten eine Reihe derartiger ätherificirter Körper, die sich bei verschiedener Temperatur und bei Anwendung verschiedener Mengen Phosphorpentachlorid bildeten.

Um derartige ätherificirte Körper eventuell bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phenolsulfonsaure Salze zu constatiren, wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche vollständig

analog den von Zimmermann für β-Naphtolsulfonsäure ausgeführten durchgeführt, damit, falls sich einer oder mehrere derselben auch nur in geringer Quantität bilden sollten, keiner übersehen werden konnte.

Das Hauptinteresse bot natürlich die Beantwortung der Frage, ob sich für die Ortho- und Para-Phenolsulfonsäure etwa ähnliche Unterschiede, wie für α- und β-Naphtolsulfonsäure, in ihrem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid — namentlich in der Bildungsfähigkeit ätherartiger Derivate — würden nachweisen lassen; event. ob die Phenol-Sulfonsäuren den Naphtol-Sulfonsäuren gegenüber wesentliche Unterschiede bei der Phosphorsuperchlorid-Reaction — besonders was die Ersetzung der Phenolhydroxylgruppe durch Chlor anbetrifft — zeigen würden.

Allgemeiner Gang der Untersuchung.

Das bei 100° C. längere Zeit getrocknete phenolsulfonsaure Salz (höhere Temperatur musste der Zersetzung wegen vermieden werden) wurde in einer Reibschale mit der betreffenden (bei den verschiedenen Versuchen variirenden) Menge Phosphorpentachlorid innig zusammengerieben, wobei, wenn das Salz gut getrocknet ist, noch keine Reaction eintritt, und das Gemenge sodann in einen weithalsigen mit Ansatzrohr versehenen Kolben gebracht und im Oelbade auf die ihm bestimmte Temperatur erhitzt. Die Mündung des Kolbens wird zweckmässig mit einem Uhrglase verschlossen, welches einen genügenden Abschluss gewährt, so dass die gebildeten Dämpfe nur aus dem Ansatzrohr austreten und hier bequem in einer Vorlage condensirt werden können.

Soll die Temperatur über 100—110° C., also bis zum Siedepunkt des Phosphoroxychlorids, gesteigert werden, so wird das Erwärmen am aufrecht stehenden Kühler, so dass das abdestillirende Phosphoroxydchlorid wieder zu dem Reactions-

produkt zurückfliesen und wiederholt zur Wirkung kommen kann, vorgenommen. Ein Unterschied in qualitativer oder quantitativer Hinsicht bei Anwendung des einen oder anderen Verfahrens wurde nicht constatirt.

Die Dauer der Einwirkung war bei den verschiedenen Versuchen im Minimum 2 Stunden, hie und da aber auch 7—8 Stunden nach erreichter Temperatur.

Nachdem das Reactionsprodukt vollständig erkaltet war, wurde dasselbe im Kolben mit viel Wasser übergossen, um etwa unverändertes Salz, wie auch die anorganischen Zersetzungsprodukte (wie $PO Cl_3$, $SO Cl_2$ u. s. w. als Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure) gelöst zu erhalten, während die neu entstandenen organischen Produkte in Wasser unlöslich sein sollten: Da jedoch bei dieser Umsetzung mit Wasser starke Erwärmung eintritt und daher zu befürchten ist, dass durch siedendes Wasser vielleicht ein oder das andere der organischen Produkte (Sulfonchloride etc.) zersetzt werden möchte, so wurde zu gleicher Zeit eine grössere Menge Äther hinzugefügt, so dass die Temperatur nicht über dessen Siedepunkt steigen konnte, und zugleich alles Organische darin gelöst wurde. Da es für unsere Untersuchung von hohem Interesse war, alle anorganischen

Verbindungen zu beseitigen, so wurde die ätherische Lösung des rohen Chlorids wiederholt mit Wasser gut ausgeschüttelt.

Trocknet man die ätherische Lösung mit Chlorcalcium, so wird dieselbe vollkommen klar, und hinterlässt beim Eindunsten einen licht gelb gefärbten zähen Syrup, aus dem Nichts krystallinisches gewonnen werden kann. Der Gedanke lag von vornherein sehr nahe, dass man in diesem Produkte Gemische von Körpern unter Händen haben möchte, die zum Theil in diesem freien Zustande überhaupt nicht krystallisirbar seien; Und es handelte sich daher darum, ein Mittel zu finden, durch welches die vorhandenen Verbindungen in leichter trennbare, handlichere Formen übergeführt würden; hierbei durften jedoch die neuen Derivate nur soviel verändert werden, dass aus den neuen Formen immer noch ein sicherer Schluss auf das zuerst entstandene Produkt gezogen werden konnte.

Als solches Mittel bot sich das Kochen mit Wasser dar, insofern dadurch sämmtliche neu entstandenen Körper in zwei Klassen getrennt werden: Diejenigen Verbindungen nämlich, bei denen sich Chlor direkt an den Benzolkern angelagert hat, sei es durch Substitution der Phenolhydroxylgruppe, oder sei es der ganzen Sulfongruppe, erleiden vor-

aussichtlich auch beim anhaltenden Kochen mit Wasser keine Veränderung, und sind darin ganz unlöslich, während die anderen Verbindungen, bei denen nur die Hydroxylgruppe der Sulfongruppe durch Chlor ersetzt, also kein direkt an Kohlenstoff gelagertes Chlor vorhanden ist, dies Chlor beim Kochen mit Wasser leicht durch Hydroxyl wieder ersetzen lassen, so dass die freie Sulfonsäure, die sich in Wasser leicht löst, wieder zurückgebildet wird. Aus diesen beiden Gruppen von Verbindungen mussten sich die einzelnen Körper trennen lassen.

Die durch Ausschütteln mit Wasser gereinigte ätherische Lösung wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, aus welchem dann vorerst der Äther abdestillirt wurde. Der in dem Kolben verbleibende Rückstand wurde mit etwa der 10fachen Menge Wasser übergossen und gekocht; hierbei gingen die Produkte, die Chlor in der Sulfongruppe trugen, in Lösung, während die Produkte, die Chlor am Kern angelagert hatten, ungelöst zurückbleiben mussten. Die Lösung wurde heiss filtrirt, wobei die selbst in heissem Wasser unlöslichen Körper der zweiten Art hinterblieben.

Das Filtrat wurde sodann mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und nach dem Einengen schied sich ein Salz ab, das sich unverkennbar als das ursprüngliche phenolsulfonsaure Kalium herausstellte. Bei weiterem

Eindunsten der Mutterlauge, wurde wieder phenolsulfonsaures Kalium erhalten, so dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass wir es in dem durch Wasser zersetzten Produkt **nur** mit dem einfachen Phenolsulfonsäurechlorid zu thun haben, welches durch Kochen mit Wasser neben Salzsäurebildung wieder in die freie Phenolsulfonsäure, und durch Neutralisiren mit kohlensauerm Kalium in das Salz derselben übergeführt wird. —

Dieser soeben beschriebene Gang wurde im Wesentlichen bei der Verarbeitung der bei einer ganzen Reihe von Versuchen erhaltenen Reactionsprodukte inne gehalten; kleine Abänderungen werden bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben werden.

Versuch I.

Auf **ein** Molecül orthophenolsulfonsaures Kalium wurden ein und ein halb Molecüle Phosphorpentachlorid angewendet, beide in einer Reibschale innig zerrieben, wobei, nur in den Fällen, dass das Salz nicht ganz trocken oder die Atmosphäre aussergewöhnlich feucht war, schon gelinde Erwärmung und Salzsäureentwicklung auftrat. Das Gemisch wurde im Kolben in ein Oelbad gebracht, und dieses 2 Stunden lang nach erreichter Temperatur auf 60° C. erhitzt erhalten.

Hierbei wurde die Masse weich und gerieth ins Fliessen. Nach dem vollständigen Erkalten wurde das Reactionsprodukt, das nun eine feste Consistenz und vollständig weisses Aussehen zeigte, mit Äther und Wasser übergossen. Nachdem die Wärmeentwicklung vorüber war, wurde oft und gut durchgeschüttelt, wobei Alles in Lösung ging, aber vom Wasser nichts Organisches gelöst wurde. Die ätherische Lösung wurde mittelst Scheidetrichter von der wässerigen getrennt, und von ihr der Äther abdestillirt.

Das erhaltene Produkt ist ein dicker, dunkelbraun gefärbter Syrup, aus dem sich auf keine Weise ein einheitlicher Körper abscheiden lässt. Es wurde desshalb mit der 10fachen Menge Wasser gekocht, und zwar in einem Destillirkolben mit Vorlage, um in dieser die etwa mit den Wasserdämpfen übergehenden Produkte aufzufangen. Da sich aus der Masse, die sogleich beim Uebergiessen mit Wasser in Lösung ging, eine krystallinische einheitliche Verbindung nicht abschied, wurde mit kohlensauerm Kalium neutralisirt, die Lösung eingeengt und zum Krystallisiren gebracht. Die beiden ersten Krystallfractionen liessen schon durch ihr Äusseres erkennen, dass sie nur aus orthophenolsulfonsaurem Kalium bestanden: Und dieses wurde auch durch Kalibestimmungen bestätigt. Von einem

Kalisalz eines Phenolsulfonsäureäthers der Phenolsulfonsäure, welches übrigens wohl als schwerer löslich hätte zuerst herauskrystallisiren müssen, konnte nichts entdeckt werden. Auch das Suchen nach einem Phosphorsäureäther war vergebens, denn in keinem der Produkte konnte nach Abglühen durch molybdänsaures Ammon Phosphor nachgewiesen werden.

Die Reactionen sind demnach aufs Einfachste nach folgenden Gleichungen vor sich gegangen:

$$1)\ C_6H_4.OH.SO_3K + PCl_5 = KCl + POCl_3 + C_6H_4.OH.SO_2Cl,$$

$$2)\ C_6H_4.OH.SO_2Cl + H_2O = C_6H_4.OH.SO_3H + HCl,$$

d. h. die Hydroxylgruppe in der Sulfongruppe ist zuerst durch Chlor ersetzt, und sodann durch Kochen mit Wasser für letzteres wieder eingeführt worden. — Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die mit Chlorcalcium entwässerte ätherische Lösung des Chlorids wurde ein Amid erhalten, das jedoch von dem anhaftenden Chlorammonium nicht getrennt werden konnte. Die Versuche, die beiden Verbindungen von einander zu trennen, wurden nach allen Richtungen hin angestellt: Jedoch gelang es nicht,

das in Aether ganz unlösliche, in Alkohol kaum lösliche Amid rein zu erhalten.

Versuch II.

Auf **ein** Molecül orthophenolsulfonsaures Kalium wurden **zwei** Molecüle Phosphorpentachlorid angewendet und das Gemenge während zweier Stunden auf 100° C. erhitzt. Das Produkt bildete eine zäh flüssige, in sich zusammengeflossene Masse, die nach dem Erkalten fest wurde und genau die weisse Farbe, wie das Produkt des ersten Versuches, zeigte. —

Nachdem wie bei Versuch I die Masse mit Aether und Wasser behandelt war, wurde der Aether abdestillirt, und das aus der ätherischen Lösung zurückbleibende, zähe, dunkelbraun gefärbte Produkt über Schwefelsäure getrocknet. Nach längerem Absaugen über Schwefelsäure unter der Saugpumpe, bildete es eine feste krystallinische Masse, welche den Schmelzpunkt 70° C. zeigte. Die Chlorbestimmung ergab einen Ueberschuss von 4% Chlor, das seinen Grund in dem anhaftenden

und schwer von dem eigentlichen Chlorid zu trennenden PCl_5 hat.

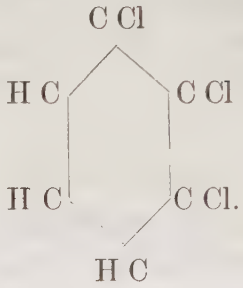
berechnet:	gefunden:
18,00 Cl.	22,84

Versuch III.

Auf **ein** Molecül des orthophenolsulfonsauren Kali wurden **drei** Molecüle Phosphorpentachlorid verwendet, das Gemenge innig zerrieben und im Oelbad während 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Nach Abdestilliren des Äthers blieb ein dunkel braungefärbter Rückstand. Derselbe wurde mit der 10fachen Menge Wasser übergossen und gekocht; hier begegnete uns zuerst in grösserer Menge der Körper, der sich auch in heissem Wasser nicht löst. Es wurde desshalb mit Wasserdämpfen destillirt, und das Uebergehende in einer geräumigen gut abgekühlten Vorlage aufgefangen. Mit den Wasserdämpfen ging ein weisser Körper über, der in der abgekühlten Vorlage fest wurde; derselbe löst sich in Chloroform, und Petroläther leicht auf und liefert, aus ersterem umkrystallisirt, schöne glänzende Krystalle. Er hat den Schmelzpunkt 53 -54° C.*)

*) Die quantitativen Chlorbestimmungen, die ich seiner Zeit ausführte, stimmten genau auf die Formel des Trichlorbenzol; Leider kann ich die Zahlen im Detail nicht angeben. da mir der diese Analysen enthaltende Theil meiner Notizen abhanden gekommen ist.

und ist damit als das benachbarte Trichlorbenzol von der Structur:



definirt. Also hat hier das Phosphorpentachlorid nicht nur die Sulfonpruppe ($S O_2 O K$) **und** die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, sondern auch noch ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Chlor substituirt: Und dieses letztere hat sich zu dem einen Chloratom in die Ortho- zum andern in die Meta-Stellung gestellt.

IV. Versuch.

Auf 1 Molecül orthophenolsulfonsaures Kalium wurden zwei Molecüle Phosphorpentachlorid verwendet und das Gemenge während 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Die Behandlungsweise des Rohproduktes war vollständig analog der früheren. Auch hier löste sich beim Kochen mit Wasser ein Körper auf: Ein zweites Product, das im Wasser unlöslich ist, wurde mit Wasserdämpfen destillirt,

und schied sich in der Vorlage als weisse Masse ab, die nach dem Umkrystallisiren als Trichlorbenzol erkannt wurde. Also auch schon zwei Molecüle Phosphorpentachlorid waren im Stande die Sulfongruppe, die Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Chlor zu ersetzen.

Ich erwähnte bei Versuch III und Versuch IV, dass beim Kochen mit Wasser ein Körper in Lösung übergegangen und ein in Wasser unlöslicher Körper zurückgeblieben sei. Der in Wasser unlösliche wurde als ein Trichlorbenzol constatirt; Um nun den in Wasser löslichen zu definiren, wurde mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, filtrirt und zur Krystallisation eingeengt. Es schieden sich bei beiden Versuchen Krystalle in Form von Blättchen aus, die als das Kalisalz der Orthophenolsulfonsäure festgestellt wurden. Bei den Versuchen III und IV destillirte eine grosse Menge Phosphoroxydchlorid über.

Um nun nachzuweisen, bei welcher Temperatur die Bildung von Trichlorbenzol beginnt, wurden nach den verschiedentlichsten Richtungen hin Versuche systematisch angestellt, und dabei wurde constatirt, **dass zwischen 140°—150° C. Trichlorbenzol sich zu bilden beginnt, und die beste Ausbeute zwischen 150° und 160° erzielt wird.**

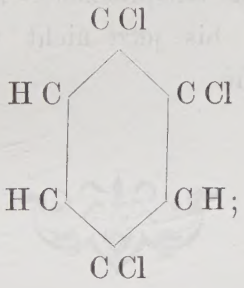
Bei der Gewinnung des Trichlorbenzols drängte sich nun aprioristisch der Gedanke auf, ob es nicht möglich sei, zwischen 100 und 150° C. aus den Phenolsulfonsäuren die entsprechenden **Dichloride** zu erhalten.

Darauf bezügliche Versuche wurden mit verschiedenen Verhältnissen von phenolsulfonsaurem Kalium und Phosphorpentachlorid bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 150° C. angestellt, führten jedoch zu keinem Resultat. Es ging bei dem, den früheren Versuchen analogen, Verarbeiten der Reactionsmassen mit Wasserdämpfen ein gasförmiger Körper über, der nicht verdichtet werden konnte; aber bei sämmtlichen Versuchen konnte **von ätherificirten Körpern Nichts entdeckt werden.**

Von einem Dichlorbenzol konnten unter keinen Umständen nachweisbare Mengen erhalten werden, und es scheint demnach, dass die Umsetzung der Phenolhydroxylgruppe erst bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher zugleich auch immer eine weitergehende, nämlich Chlor-subsistuirende Wirkung des Phosphorpentachlorids eintritt.

Um zu untersuchen, ob paraphenolsulfonsaures Kalium bei derselben Behandlung mit Phosphorpentachlorid, wie das vorher erwähnte orthophenol-

sulfonsaure Kalium, auch gleich zu einem Trichlorbenzol führt, wurde paraphenolsulfonsaures Kalium mit Phosphorpentachlorid (1 Molecül zu 3 Molecül) unter den bei Versuch III angegebenen Verhältnissen behandelt; auch hier wurde beim weiteren Verarbeiten der Reactionsmasse durch Destillation mit Wasserdämpfen ein Körper erhalten, der leicht als Trichlorbenzol erkannt wurde; dieses Trichlorbenzol schmilzt bei 17° C., und ist also diejenige Verbindung, welche die drei Chloratome nach der üblichen Bezeichnung in 1. 2. 4. Stellung stehen hat:



Auch hier ist in das primär zu erwartende Paradichlorbenzol noch ein drittes Chloratom durch Substitution eines Wasserstoffatomes eingetreten, und zwar nimmt auch dieses zu dem einen der, durch normale Phosphorpentachlorid-Reaction eingeführten, Chloratome die Ortho-, zu dem andern die Meta-Stellung ein! —

Paradichlorbenzol konnte durch die Phos-

phorsuperchlorid-Einwirkung auf keine Weise aus der Paraphenolsulfonsäure erhalten werden.

Die, dem I. Versuch mit orthophenolsulfonsaurem Kali entsprechenden, Versuche mit dem Kalisalz der Paraphenolsulfonsäure führten zu einem unkrystallisirbaren Sulfonchlorid, das beim anhaltenden Kochen mit Wasser, oder schneller mit Alkalien neben Salzsäure, resp. Chlormetall, die ursprüngliche Parasulfonsäure regeneriren liess. — Auch aus diesem Chlorid habe ich durch Behandeln der ätherischen Lösung mit trockenem Ammoniakgas das entsprechende Amid dargestellt, dasselbe jedoch bis jetzt nicht vom Salmiak zu trennen vermocht.